Ueber die

Einwirkung von Thionylchlorid

auf Alkohole, Phenol und Amidophenol;

sowie über einige

Condensationen des letzteren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Erich Haegele

aus Bromberg.

1892.

Druck von Edwin Groening in Danzig.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor **Dr. Michaelis** für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen und die Förderung, die er meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Seinen lieben Eltern

als Zeichen seiner Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Einleitung.

Eine wichtige Rolle in organischen Körpern spielt der Schwefel; er bildet in Verbiudung mit Kohlenstoff und Wasserstoff oder auch mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ganze Körperklassen. So bildet er als Stellvertreter des Sauerstoffs in Alkoholen, Aethern und Harnstoffen die Reihe der Merkaptane, Thioäther und Thioharnstoffe.

Vom Kohlenstoffdisulfid, das als Ansulfhydrid der Trithiokohlensäure CS_3H_2 bezeichnet werden kann, leiten sich die Xanthogensäuren und die Sulfokohlensäure ab, von dieser wieder die Thiocarbaminsäure.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Sulfosäuren, welche die Gruppe — SO_3H enthalten und die unter anderm oft dazu dienen, an sich unlösliche Farbestoffe in lösliche umzuwandeln.

Neue Reihen von Schwefelverbindungen sind kürzlich von A. Michaelis[1]) entdeckt worden, indem er das früher selten angewandte Thionylchlorid $SOCl_2$ auf Hydrazine und Amine einwirken liess.

Da die nachfolgende Untersuchung mit Versuchen zur Darstellung einiger solcher Thionylamine sich beschäftigt, so sei es mir gestattet, auf diese etwas näher einzugehen.

---

[1]) Michaelis Ber. XXIII, 3480; Ber. XXIV, 745.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin, gelöst in Benzol, erhielt Böttinger[1]) im Jahre 1878 „ein dunkles Oel, welches den characteristischen stechenden Geruch des Schwefelchlorins zeigt", dieses Oel war aber wahrscheinlich nichts anderes, als das von Michaelis entdeckte Thionylanilin.

Der Vorgang der Reaktion zwischen Anilin und Thionylchlorid wird von Michaelis wie folgt beschrieben:*)

100 gr trockenes fein gepulvertes, salzsaures Anilin werden mit 200 ccm trockenen Benzols übergossen und 100 gr Thionylchlorid hinzugefügt, wobei weder Erwärmung noch Einwirkung erfolgt. Man erhitzt nun einige Zeit am Rückflusskühler, bis die beim Sieden des Benzols sogleich eintretende Salzsäureentwicklung aufgehört hat, und das salzsaure Anilin ganz oder doch fast ganz verschwunden ist. Bei der Destillation der eventuell filtrirten Flüssigkeit geht zuerst Benzol, das von etwas mitgerissenem Thionylanilin gelb gefärbt ist, über, dann, unter ziemlich raschem Steigen des Thermometers, bei 198° — 200° das Thionylanilin, welches man durch nochmalige Destillation reinigt. Das Thionylanilin bildet eine gelbe, in dicken Schichten gelbrothe Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch, die bei 200° fast unzersetzt siedet.

Der chemische Prozess, der sich bei der Bildung des Thionylanilins abspielt, entspricht folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 NH_2 + SO Cl_2 = C_6 H_5 NSO + 2 H Cl.$$

---

[1]) Ber. XI, 1407.

*) Ber XXIII. 3481 und Ber. XXIV, 746.

Analog der Einwirkung des Thionylchlorids auf Anilin ist die auf Toluidin und Cumidin.

Michaelis und seine Schüler haben eine ganze Reihe solcher Thionylverbindungen dargestellt.

Das Thionyl-p-Toluidin ist eine aromatisch riechende gelbe Flüssigkeit, die bei 224° siedet und bei niedriger Temperatur zu Krystallen erstarrt, die bei 70° schmelzen. — Das o-Thionyltoluidin ist bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt destillirbar. — Michaelis und Junghans stellten ferner die p- und o-Thionylxylidine dar, die unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar sind. Auch im Benzidin lässt sich der Wasserstoff der Amidogruppen leicht durch die Thionylgruppe ersetzen, und es wird das Thionylbenzidin

$$\begin{matrix} C_6\ H_4\ NSO \\ | \\ C_6\ H_4\ NSO \end{matrix}$$

in rothen durchsichtigen Nadeln krystallisirt erhalten.

Substituirte Thionylaniline sind von Michaelis und C. Hümme erhalten worden.

Das ortho- und para-Thionylchloranilin bilden unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die beim Abkühlen leicht erstarren. Auf schwache Basen wirkt das Thionylchlorid ebenfalls ein, so auf Tribromanilin, mit dem es das Thionyltribromanilin bildet. Die Verbindung schmilzt bei 74° — 75°.

Meta- und para-Nitranilin bilden mit Thionylchlorid die entsprechenden Thionylverbindungen, die beide feste Körper sind und gut krystallisiren.

In Gemeinschaft mit O. Storbeck stellte ferner A. Michaelis fest, dass auch Aethylamin durch $SO\ Cl_2$ in Thionyläthylamin übergeführt werden kann, und dadurch

ist die Möglichkeit der Einführung des Thionyls auch in die aliphatischen Amine nachgewiesen.

Die Thionylverbindungen werden von Wasser und verdünnten Säuren allmählich zersetzt und zwar nach folgender Gleichung, z. B. für das Thionylanilin:

$$C_6 H_5 NSO + H_2 O = SO_2 + C_6 H_5 NH_2.$$

Wässrige Alkalien zersetzen die Thionylverbindungen im allgemeinen leichter, unter Bildung von schwefligsaurem Alkali und Rückbildung der Base, und hierin zeigen die Thionylverbindungen die grösste Aehnlichkeit mit den Estern der symmetrischen schwefligen Säure. Diese werden durch Wasser in schweflige Säure und Alkohol gespalten, enthalten also auch die Thionylgruppe $SO{=}$.

Bisher ist es nicht mit Sicherheit gelungen, die schweflige Säure $H_2 SO_3$ in freiem Zustand darzustellen, jedoch ist es möglich, dass sie in der Lösung von SO_2 in Wasser vorhanden ist.

Für ihre Constitution sind nach der modernen Anschauungsweise zwei Formeln möglich: entweder ist die schweflige Säure analog der Schwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ constituirt, dann kommt ihr die Formel $SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ zu, oder aber man denkt sie sich aus der Schwefelsäure so entstanden, dass eine Hydroxylgruppe derselben durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist; alsdann muss die Constitution die folgende sein $SO_2 \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$.

Eine Antwort auf die Frage, welche von beiden Constitutionsformeln die richtige sei, oder ob eventuell beide Formeln eine Berechtigung hätten, ist uns erst ertheilt worden, nachdem das Studium der organischen Verbindungen mit anorganischen Elementen in Aufnahme

gekommen ist, und sie lautet dahin, dass wir beiden Constitutionsformeln ihre Berechtigung zugestehen müssen, wir unterscheiden beide als

symmetrische schweflige Säure

$$SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$ und

unsymmetrische schweflige Säure

$$SO_2 \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}.$$

Da die Salze der Sulfosäuren die Gruppe SO_2 OMe enthalten, so wird daraus geschlossen, dass auch die zu ihrer Darstellung verwendeten Sulfite dieselben Atomgruppirung aufweisen müsseu. Die rationelle Zusammensetzung der Sulfite wäre demnach durch die Formeln H SO_2 OMe und Me SO_2 OMe veranschaulicht d. h. dieselbe sind Devirate der unsymmetrischen Säure.

Es müssten also von den sauren Salzen und den Doppelsalzen[1]) je zwei Isomere existiren, z. B.

H SO_2 OK und K SO_2 OH
Na SO_2 OK und K SO_2 ONa.

Beide Säuren sind, wie schon gesagt im freien Zustande nicht bekannt, aber von beiden existiven Derivate.

Durch Einwirkung von schwefligsaurem Silber auf die Alkyljodide, z. B.

$$Ag\ SO_2\ O\ Ag + 2\ C_2\ H_5\ J =$$
$$C_2\ H_5\ SO_2\ OC_2\ H_5 + 2\ Ag\ J$$

entsehen Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure.

---

[1]) Vgl. z. B. Divers Chem. Soc. J. 47 p. 205; J. B. 1885. S. 360 f. — Ber. 1886. S. 815 Ref.

In diesen Verbindungen ist eine Alkylgruppe direkt an Schwefel gebunden, während die andere am Sauerstoff sitzt; denn beim Erhitzen mit Akalieu oder Wasser wird nur die letztere als Alkohol abgehalten, während das übrige Spaltungsstück eine Sulfosäure darstellt.

$$C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5 + H_2 O = C_2 H_5 SO_2 OH + C_2 H_5 OH.$$

Aus den Sulfosäuren kann umgekehrt wieder der Ester der schwefligen Säure erhalten werden, indem man auf deren Salze mit Alkyljodiden einwirkt, oder mit den Chloriden der Sulfosäuren auf Natriumalkoholate reagirt.

$$C_2 H_5 SO_2 Cl + C_2 H_5 O Na = C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5 + Na Cl.$$

Der Beweis dafür, dass es Derivate einer symmetrischen schwefligen Säure giebt, wurde zuerst durch die Darstellung des Diäthylesters $SO(OC_2 H_5)_2$ von Carius[1]) geliefert, ein Ester, der dann von Prinz, [2]) Michaelis und Wagner[3]) sowie von Warlitz[4]) genauer untersucht wurde. Ebenfalls von Carius[5]) ist der Dimethylester der schwefligen Säure und der Diamylester derselben Säure erhalten worden.

Diese Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid $SO Cl_2$ oder Schwefelchlorür $S_2 Cl_2$ auf Alkohole:

---

[1]) Carius, J. pr. [2] 2, 279.
[2]) Prinz, A. 223, 374.
[3]) Michaelis und Wagner. Ber. 7, 1074.
[4]) Warlitz, A. 143, 75.
[5]) Carius, A. 110, 209; 111, 96.

$$SO\,Cl_2 + 2\,C_2\,H_5\,OH = SO\begin{matrix}OC_2\,H_5\\OC_2\,H_5\end{matrix} + 2\,H\,Cl$$

$$S_2\,Cl_2 + 3\,C_2\,H_5\,OH = SO\begin{matrix}OC_2\,H_5\\OC_2\,H_5\end{matrix} + 2\,H\,Cl + C_2\,H_5\,SH.$$

Durch Wasser oder Alkali wird aus diesen Estern der Alkohol wieder abgespalten, während zugleich schweflige Säure gebildet wird.

$$SO\begin{matrix}OC_2\,H_5\\OC_2\,H_5\end{matrix} + H_2\,O = 2\,C_2\,H_5\,OH + SO_2.$$

Es muss folglich in einem solchen Ester das Alkyl beide Mal an Sauerstoff gebunden sein.

Carius versuchte ferner die Darstellung des Phenylesters, die ihm jedoch nicht gelang; er kommt aber durch seine Arbeiten zu dem Schluss, dass das Radikal SO in der schwefligen Säure dieselbe Rolle spielt, wie das Radikal CO in der Kohlensäuregruppe, die Existenz der SO Gruppe stützt sich wesentlich auf das chemische Verhalten der schwefligsauren Ester.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol ist ferner von G. Tassinari[1]) studirt worden; er erhielt ebenfalls nicht den erwarteten Ester der schwefligen Säure, sondern einen bereits von Krafft[2]) beschriebenen Körper, die Verbindung $S\begin{matrix}C_6\,H_4\,OH\\C_6\,H_4\,OH\end{matrix}$.

Krafft hatte das Oxythiobenzol oder Thiophenol, wie er den Körper nannte, durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols durch Wasser erhalten. —

Durch die Strecker'sche Reaktion, nach welcher durch Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali

---

[1]) Gaz. chim. itali. 20, 362—367.

[2]) Ber. 7. 384 und 1164.

die Salze von Alkylsulfonsäuren entstehen, in denen das Alkyl sicher an Schwefel gebunden ist, z. B.

$$K_2\ SO_3 + C_2\ H_5\ J = C_2\ H_5\ SO_3\ K + KJ,$$

andererseits durch die schon angeführte Bildung von Aethylsulfonsäureäthylester vermittelst der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber wird bewiesen, dass die Constitution der schwefligsauren Salze sich von der unsymmetrischen schwefligen Säure ableitet, während die bei der Einwirkung von $SO\ Cl_2$ auf Alkohole entstehenden Ester für die Constitution $SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ Ausschlag gebend sind.

Die gegen diese Beweisführung zu machenden Einwände sind von Michaelis[1]) zurückgewiesen worden. Es könnte nämlich der Schwefligsäureäthylester bei höherer Temperatur in den isomeren Aethylsulfonsäureäthylester übergehen, so dass bei der Darstellung der letzteren Verbindung aus schwefligsaurem Silber und Jodäthyl in Folge der angewandten Temperatur eine Umlagerung eintreten würde, und zweitens könnte bei der Strecker-schen Reaktion zuerst eine Addition von Jodalkyl (unter Annahme von sechswerthigem Schwefel) erfolgen und sich dann unter Abspaltung von Jodkalium alkylsulfonsaures Salz bilden:

$$C_2\ H_5\ J + SO\ (OK)_2 = {}^{C_2\ H_5}_{J}\ SO\ (OK)_2\ ;$$

$${}^{C_2\ H_5}_{J}\ SO\ (OK)_2 = C_2\ H_5\ SO_2\ OK + KJ.$$

Zur Beseitigung des ersten Einwandes setzte Michaelis den Schwefligsäureäthylester nach und nach verschiedenen hohen Temperaturen aus: bis zu 180°

[1]) Michaelis, Ann. 241, 151.

veränderte sich der Aether überhaupt nicht, höher erhitzt, zerfiel er in Schwefeldioxyd und Aethyläther, ein Resultat, welches auch von Prinz[1]) erhalten wurde. Von mir wurde Schwefligsäureäthylester zusammen mit Anilin im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und derselbe Zerfall des Esters beobachtet: der Versuch wird später genauer beschrieben.

Zur Widerlegung des zweiten Einwandes liess Michaelis Schwefligsäureäthylester und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° und 170° auf einander einwirken; denn wenn die Salze der schwefligen Säure Jodmethyl addiren, so ist es noch wahrscheinlicher, dass dies auch die Ester thun.

Bis 100° trat keine Veränderung ein, bei 170° weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und freiem Jod und ohne Bildung eines Additionsproduktes oder eines Aethylsulfonsäureesters.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ist von mir die Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole, Phenol und Amidophenole untersucht worden; ferner wird in Folgendem eine Reihe von Condensationen beschrieben, die leicht von Amidophenol und Aldehyden einerseits, andererseits von Amidophenol, schwefliger Säure und Aldehyden gebildet werden.

---

[1]) Prinz, Ann. 223, 373.

Experimenteller Theil.

Als allgemeine Darstellungsmethode für die Ester der schwefligen Säure ist in der Litteratur die Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole derartig angegeben, dass die Reaktion für den Aethylalkohol zum Beispiel nach folgender Gleichung verläuft:

$$SO\ Cl_2 + 2\ C_2\ H_5\ OH = SO \begin{matrix} OC_2\ H_5 \\ OC_2\ H_5 \end{matrix} + 2\ H\ Cl.$$

In der That ist diese Methode für die Alkohole der Methanreihe eine ganz allgemeine, wie es die von mir angestellten Versuche bestätigen.

Bekannt war bisher ausser dem Aethylester der schwefligen Säure der Methylester derselben Säure und der Amylester; es wurden zur Bestätigung der Reaktion von mir die Ester des Propyl- und Isobutylalkohols dargestellt und auch bei der Einwirkung von Thyonylchlorid auf den ungesättigten Allylalkohol $C_3\ H_5\ OH$ wurde der entsprechende Ester erhalten.

Bedingung für das gute Gelingen der Reaktion ist es, die Alkohole möglichst wasserfrei und das Thionylchlorid frei von $PO\ Cl_3$ in Anwendung zu bringen. Erfahrungsmässig ist es vortheilhafter, das Thionylchlorid in den Alkohol, als den Alkohol in das Thionylchlorid tropfen zu lassen. Die Reaktion liess ich stets in einem Rundkolben vor sich gehen, dessen Hals durch einen doppelt durchbohrten Stopsen geschlossen war. Die eine

Durchbohrung diente zur Aufnahme des Tropftrichters, während die andere eine Glasröhre umschloss, aus der das sich reichlich entwickelnde Salzsäuregas entwich.

Ich stellte auf diese Art und Weise zunächst den Aethylester der schwefligen Säure dar.

10 gr Thionylchlorid liess ich in 8 gr (etwas mehr als die Theorie erfordert) tropfen. Die Reaktion ist so heftig, dass sie durch Kühlung unter der Wasserleitung gemässigt werden musste, was übrigens bei der Darstellung aller Ester zu beobachten ist.

Nachdem sämmtliches Thionylchlorid zugetropft war, wurde die Reaktionsmasse so lange auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, als noch Salzsäure entwich, und darauf fraktionirt. Bei 160° geht der Ester unzersetzt über als eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit. — Die Ausbeute ist fast quantitativ.

10 gr des Esters wurden mit 7 gr Anilin in ein Rohr eingeschmolzen und 3 Stunden auf 140° — 150° erhitzt in der Erwartung, dass eine Umsetzung in dem Sinne der folgenden Gleichung erfolgen würde:

$$C_6 H_5 NH_2 + (C_2 H_5 O)_2 SO = C_6 H_5 NSO + 2 C_2 H_5 OH.$$

Es sollte also das von Michaelis[1]) entdeckte Thionylanilin entstehen, und der Alkohol zurückgebildet werden.

Die Reaktion verläuft jedoch unter den angegebenen Bedingungen nicht wie erwartet, sondern es entstand Aethyläther der durch den Siedepunkt charakterisirt

[1]) A. Michaelis, Ber. XXIII 3480.

wurde, und schwefligsaures Anilin; der Vorgang entsprach also der folgenden Gleichung:

$$C_6 H_5 NH_2 + (C_2 H_5 O)_2 SO = (C_2 H_5)_2 O + C_6 H_5 NH_2 . SO_2 .$$

Unter Abgabe von schwefliger Säure setzte sich das schwefligsaure Anilin dann in die beständigere Verbindung $(C_6 H_5 NH_2)_2 SO_2$, der nach Michaelis[1]) die Constitution

$$C_6 H_5 . N \overset{SO}{H} . NH_3 C_6 H_5$$

zukommt, um.

Nebenbei entstanden unter Zersetzung siedende merkaptanartig riechende Substanzen.

Erhitzte ich im geschlossenen Rohr das Anilin und den Ester höher als 150 °, so verharzte das Reaktionsgemisch derart, dass ausser schwefliger Säure kein anderer Körper nachzuweisen war. —

Zur Anwendung kam über Kali getrocknetes Anilin.

Die erwartete Reaktion trat also nicht ein, wahrscheinlich darum nicht, weil der Ester der schwefligen Säure sich bei Gegenwart von Anilin schon bei relativ niedriger Temperatur dissociirt in schweflige Säure und Aethyläther

$$SO \overset{OC_2 H_5}{OC_2 H_5} = SO_2 + \overset{C_2 H_5}{C_2 H_5} O.$$

Schwefligsäurepropylester.

In derselben Weise, wie der Aethylester, wurde auch der Propylester dargestellt; während jedoch der erstere

[1]) Ber. XXIV 749.

unzersetzt siedet, findet bei letzterem bereits etwas Zersetzung statt. Der Siedepunkt liegt bei 192°; der Ester riecht aromatisch, zugleich aber etwas stechend.

Gegen Wasser ist der Ester bedeutend beständiger als der Aethylester, von Alkali wird er auch erst beim Erwärmen aufgenommen, auf Zusatz von Säure entwickelt sich aus der Lösung dann SO_2. Mit Aether und Benzol mischt sich der Ester in jedem Verhältniss.

Eine Schwefelbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,3427 gr Substanz gaben
0,4804 gr Ba SO_4

Berechnet für $(C_3 H_7 O)_2 SO$	gefunden:
19,27 % S	19,24 % S.

Schwefligsäureisobutylester.

Die Darstellungsweise aus Isobutylalkohol und Thionylchlorid ist ganz entsprechend der der vorher beschriebenen Ester.

10 gr Thionylchlorid liess ich in 12,5 gr Isobutylalkohol tropfen. Nachdem die Einwirkung vorüber und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade vom grössten Theil der Salzsäure befreit war, fraktionirte ich. Der Ester geht bei 210 ° unzersetzt über. Er besitzt einen recht angenehmen aromatischen Geruch und ist wasserklar. Gegen Wasser ist er ebenso, wie der Propylester, ziemlich beständig, von Alkali wird er leichter aufgenommen; auf Zusatz von Säuren entwickelt sich schweflige Säure; mit Aether und Benzol mischt er sich.

Zur Schwefelbestimmung verwandte ich:

0,6555 gr Substanz und erhielt daraus 0,7878 gr Ba SO_4.

Berechnet für:	gefunden:
$SO \begin{matrix} OC_4 H_9 \\ OC_4 H_9 \end{matrix}$	
16,49 % S.	16,48 % S.

Einwirkung von Thinoylchlorid auf Benzylalkohol.

Zu 5 gr Benzylalkohol wurde die berechnete Menge Thionylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmasse erwärmt sich stark, so dass fortwährend gekühlt werden muss. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich unter Abgabe von H Cl und SO_2, und das Reaktionsprodukt hat den charakteristischen stechenden Geruch nach Benzylchlorid. Bei der folgenden Destillation ging denn auch bei 176 ° Benzylchlorid in reichlicher Menge über, während ein gelber Harzkuchen als Rückstand erhalten wurde.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylalkohol verlief also der Hauptsache nach folgendermassen:

$$SO\ Cl_2 + C_6\ H_5\ CH_2\ OH = C_6\ H_5\ CH_2\ Cl + SO_2 + H\ Cl.$$

Durch Destillation wurde aus dem Harz eine Substanz erhalten, die sich in dem Rohr des Fraktionirkolbens als fester Körper absetzte; dieser Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in farblosen Täfelchen erhalten; mit Chromsäure oxydirt, lieferte er Anthrachinon. Sein Schmelzpunkt lag bei 210 °, der des Anthracens liegt bei 213 °. Es ergiebt sich hieraus, dass in dem Harze Anthracen enthalten war, das sich ja auch leicht aus dem Benzylchlorid durch Erhitzen z. B. mit Wasser zu bilden vermag.

Allylester der schwefligen Säure.

Zu 10 gr Allylalkohol wurden 10 gr Thionylchlorid unter Schütteln und Kühlen tropfen gelassen.

Nach Beendigung der Reaktion erwärmte ich gelinde auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte.

Der überschüssige Alkohol wurde abdestillirt, und es hinterblieb der Ester, der einen charakteristischen esterartigen und durchaus nicht üblen Geruch besitzt.

Bei gewöhnlichem Druck lässt sich der Ester jedoch nicht destilliren. Er zersetzt sich beim Erwärmen und bildet schlecht riechende Nebel.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol.

Während bei der Einwirkung von $SO\ Cl_2$ auf Alkohole mit Leichtigkeit die entsprechenden Ester der schwefligen Säure gebildet werden, und diese durch Destillation leicht von den sie bildenden Bestandtheilen zu trennen sind, ist dieses bei der Einwirkung auf Phenole nicht der Fall. Die Ester der Alkohole entstehen stets, sie sind beständige Flüssigkeiten, die sich in verschlossenen Gefässen lange Zeit unzersetzt aufbewahren lassen; sie sieden meistens unzersetzt und sind wohlcharakterisirte Verbindungen.

Ganz anders verhalten sich jedoch die Phenole bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf dieselben.

Nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln gelingt es, den Phenylester der schwefligen Säure darzustellen wie die nachfolgenden Versuche zeigen.

Ich liess zunächst auf 2 Moleküle getrocknete Carbolsäure 1 Molekül Thionylchlorid einwirken. Trotz starker Kühlung schäumte beim Zutropfen des Thionylchlorids die Reaktionsmasse heftig auf, und neben Salzsäure entwichen reichliche Mengen von schwefliger Säure. Löste ich das Phenol in wasserfreiem Aether oder Benzol, so entwich ebenfalls bei der Zugabe von in Aether gelöstem Thionylchlorid schweflige Säure, ein Zeichen dafür, dass die Reaktion nicht in der gewünschten Weise von statten gegangen war.

Nach dem Abdestilliren des Aethers oder Benzols hinterblieb eine braune zähe Masse; diese wurde in Alkali gelöst, und aus der Lösung fiel auf Zusatz einer Mineralsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, vollkommen rein erhalten wurde.

Die Krystalle schmelzen bei 145° und sind identisch mit den von Krafft und Tassinari beschriebenen.[1])

Eine von dem erhaltenen Körper ausgeführte Schwefelbestimmung bestätigte die von den beiden Forschern aufgestellte Formel:

$$S \begin{matrix} C_6 H_4 OH \\ C_6 H_4 OH \end{matrix}$$

0,1605 gr Substanz gaben 0,1672 gr $Ba SO_4$.

Berechnet:	gefunden:
14,63 % S.	14,30 % S.

Da weder bei direkter Einwirkung des Thionylchlorides auf Phenol, noch in Verdünnungen der gesuchte

---

[1]) Gaz. chim. it. 20,362. Tassinari.
Krafft. Ber. VII 384 und 1164.

Ester erhalten wurde, versuchte ich ihn aus dem Phenolnatrium zu erhalten. Zu dem Zweck löste ich 10 gr Phenol in wasserfreiem Aether und gab dazu mehr als die doppelte Menge des berechneten Natriums, in sehr dünne Scheiben geschnitten. Das Phenolnatrium schied sich in Form von weissen Kryställchen aus. Um sicher zu sein, dass alles Phenol in Phenolnatrium übergeführt wurde, kochte ich die Lösung des Phenols mit dem Natrium ca. 5 Stunden am Rückflusskühler, der an seinem oberen Ende ein Chlorcalciumrohr trug, um zu verhindern, dass die Feuchtigkeit der Luft Zutritt zu dem Kochkolben fände.

Nach dem Erkalten stellte ich den Kolben in Eiswasser und gab nun etwas weniger als die berechnete Menge Thionylchlorid in kleinen Portionen zu. Durch Schütteln sorgte ich dafür, dass das Thionylchlorid vollständig in Reaktion treten konnte. Die Reaktion begann sofort, sie kennzeichnet sich durch lebhaftes Aufwallen. Chlornatrium schied sich aus und bildete mit dem überschüssigen Natrium und Phenolnatrium eine voluminöse schleimige Masse.

Um die Reaktion zu vervollständigen liess ich nun das Reaktionsprodukt, gegen das Eindringen von Wasserdämpfen wohl geschützt, einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; alsdann filtrirte ich schnell durch ein Faltenfilter und stellte das Filtrat in einer geräumigen Schale in einen Luftpumpenexsikkator über konzentrirte Schwefelsäure. Den Exsikkator verband ich mit einer Wasserstrahlsaugepumpe, die bis 18 mm Druck die Luft zu verdünnen vermochte, und um auch hier ein Eindringen von Wasserdämpfen unmöglich zu machen,

schaltete ich zwischen Exsikkator und Pumpe ausser einer Saugflasche ein langes dickwandiges Chlorcalciumrohr ein.

Der Aether wurde nun bei gewöhnlicher Zimmertemperatur abgesaugt, und es hinterblieb ein farbloser dicker Syrup, der selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte. Der esterartige etwas an Phenol erinnernde Geruch, sowie die chemischen Eigenschaften des erhaltenen Körpers deuten darauf hin, dass der gesuchte Körper

$$SO \begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{matrix}$$

thatsächlich vorlag, freilich nicht vollkommen rein, wie die Analyse zeigte.

I. 0,1760 gr Substanz gaben
0,1630 gr $BaSO_4$.
II. 0,2375 gr Substanz gaben
0,5387 gr CO_2 und
0,1086 gr H_2

Berechnet für $SO \begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{matrix}$	gefunden:	
	I.	II.
13,67 % S	12,71 % S	
61,54 % C		61,86 % C
4,27 % H.		5,08 % H.

Stimmen die erhaltenen Zahlen auch nicht so gut mit den berechneten überein, dass sich die Differenzen innerhalb der erlaubten Fehlergrenze befinden, so liegen sie doch nicht allzuweit von den durch die Formel gegebenen ab, wenn wir berücksichtigen, dass der Aether nie vollständig durch die Saugpumpe entfernt werden kann, und dass der Ester, seiner Natur entsprechend, durch geringe Feuchtigkeitsmengen beim Eintragen in das Wägegläschen und beim Wägen selbst in schweflige Säure und Phenol zersetzt wird.

Beim Erhitzen verkohlt der Ester unter Abgabe von schwefliger Säure, und entwickelt grünbraune Dämpfe.

Von Natronlauge wird er leicht aufgenommen, und nach Zusatz von Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure. Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

$$SO \begin{matrix} OC_6\ H \\ OC_6\ H \end{matrix} + 2\ Na\ OH = 2\ C_6\ H_5\ OH + Na_2\ SO_3.$$

Mit Aether mischt sich der Ester in jedem Verhältniss, ebenso mit Benzol, von Petroläther wird er dagegen nicht aufgenommen. An der Luft giebt er, wie schon erwähnt, SO_2 ab und bildet mit dem Wasser der Atmosphäre Phenol zurück.

$$SO \begin{matrix} OC_6\ H_5 \\ OC_6\ H_5 \end{matrix} + H_2\ O = SO_2 + 2\ C_6\ H_5\ OH.$$

Das Thionylchlorid wirkt also auf Phenol ganz anders ein wie auf Phenolnatrium; während es mit diesem Thiophenol bildet, entsteht mit jenem der Ester der symmetrischen schwefligen Säure. —

Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidophenol.

Thionylchlorid wirkt auf para-Amidophenol in der Kälte garnicht ein; kocht man dagegen das Reaktionsgemisch, so löst sich das Amidophenol vollkommen auf, während Salzsäuregas entweicht.

Das überschüssige Thionylchlorid wurde nun aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand für sich der Destillation unterworfen. Aber selbst bei vermindertem Druck gelang es nicht, einen Körper überzudestilliren: das Reaktionsprodukt verschmierte vollkommen uud wurde schwarz.

Bei einem zweiten Versuch wurde Thionylchlorid mit Ortho-Amidobenzol gekocht und der vom Thionylchlorid befreite Rückstand nach einander mit Benzol, Aether und Petroläther ausgezogen; aus dem Benzolauszug erhielt ich ein schwarzbraunes Pulver, ähnlich demjenigen, welches ich auch bei dem folgenden Versuch erhielt.

Von dem Aether und Petroläther waren nur geringe Mengen unbestimmter Substanzen aufgenommen.

Kochte ich Ortho-Amidophenol mit $SO\ Cl_2$ in Benzollösung so lange, bis die Salzsäureentwickelung vorüber war, so löste sich im Benzol ein Körper, der sich nach dem Abfiltriren beim Erkalten in Form eines schwarzbraunen Pulvers ausschied. Dieses Pulver löste sich in siedendem Alkohol mit rother Farbe und schied sich beim Erkalten als rothbraunes Pulver wieder ab; krytallisirt konnte es ebenfalls nicht erhalten werden. Es war schwefelhaltig, löste sich in konzentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und in Anilin mit rother Farbe.

Ortho-Thionylanisidin.

Während aus dem Amidophenol selbst keine Thionylverbindung zu erhalten war, gelang es leicht eine solche von dem Methylester, dem Anisidin

$$C_6\ H_4 \overset{NH_2}{\underset{OC\ H_3}{}}$$

zu gewinnen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6\ H_4\ NH_2\ OC\ H_3 + SO\ Cl_2 = C_6\ H_4\ NSO\ OC\ H_3.$$

Die entsprechende Aethylverbindung ist vermittels des Phenitidins schon früher von Junghaus (s. dessen Dissertation) dargestellt.

Ich ging bei meinen Versuchen von dem am leichtesten zu erhaltenden o-Anisidin aus, welches leicht durch Reduktion des o-Nitranisols mit Zinn und Salzsäure dargestellt werden konnte. Nach Beseitigung des Zinns durch Schwefelwasserstoff zog ich die gebildete Base mit Aether aus und erhielt durch Destillation das Ortho-Anisidin in reinem Zustand als farbloses dickes Oel.

20 gr Anisidin löste ich alsdann in ca. 150 ccm Benzol und gab in kleinen Portionen die berechnete Menge Thionylchlorid, hinzu; sofort schied sich das salzsaure Anisidin recht voluminös aus. Darauf wurde am Rückflusskühler gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen war, und nach dem Filtriren das Reaktionsprodukt aus dem Wasserbade von dem Benzol zum grössten Theil befreit. Der Rest des Benzols wurde bei vermindertem Luftdruck abdestillirt, und dann die neue Verbindung als eine rothbraune Flüssigkeit erhalten, die bei 65 mm Druck bei 203° siedet.

Das Ortho-Thionylanisidin ist schwerer als Wasser, von dem es selbst beim Kochen nicht leicht zersetzt wird. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen mit Wasser war die Verbindung noch nicht vollkommen zersetzt. Natronlauge wirkt ebenfalls erst beim Kochen energischer auf den Körper ein. Bei Atmosphärendruck siedet das Thionylanisidin nicht ohne Zersetzung.

Zu einer Schwefelbestimmung verwandte ich

0,6102 gr Substanz und erhielt daraus
0,8405 gr $BaSO_4$.

Berechnet für	gefunden:
$C_6H_4OCH_3NSO$	
S. 18,95	18,91 p. Ct.

Schwefligsaures Benz-p-Amidophenol.

Da es mir nicht gelungen war, aus dem Amidophenol Thionylverbindungen herzustellen, so versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis auf anderem Wege ähnliche Verbindungen zu erhalten, wie sie aus den Thionylverbindungen mit Condensationsmitteln leicht erhalten werden.

Wie Herr Professor Michaelis gezeigt hat,[1]) entsteht beim Mischen gleicher Moleküle Thionylanilin und Anilin, in Alkohol gelöst, und Benzaldehyd nach kurzer Zeit und unter lebhafter Erwärmung ein fester weisser Körper, der in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt von der Zusammensetzung:

$$2\ C_6\ H_5\ NH_2,\ C_6\ H_5\ CHO,\ SO_2.$$

Derselbe Körper entsteht auch schon beim Schütteln von wässriger schwefliger Säure mit Anilin und Benzaldehyd, und es lag nun der Gedanke nahe, an die Stelle des Anilins das Amidophenol zu bringen.

Ich löste zu diesem Zweck 5 gr Para-Amidophenol in Alkohol, leitete in die Lösung trockene schweflige Säure, die ich aus Natriumbisulfit und Schwefelsäure darstellte, so lange ein, als noch SO_2 absorbirt wurde und gab zu der entstandenen Lösung die berechnete Menge Benzaldehyd; sofort trat ein Farbenumschlag in tiefroth ein, und nach einiger Zeit schied sich ein in farblosen Blättchen krystallisirter Körper in reichlicher Menge aus.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge abgesaugt und mit Aether, in dem die entstandene Verbin-

---

[1]) A. Michaelis Ber. XXIV, 749.

dung unlöslich ist, gewaschen, bis der Aether farblos ablief. Der so erhaltene Körper war analysenrein; die Analyse selbst führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,4717 gr Substanz gaben
0,3928 gr $BaSO_4$
II. 0,2607 gr Substanz gaben
0,5314 gr CO_2 und
0,1095 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4NH_2OH, C_6H_5CHO, SO_2$	gefunden: I.	II.
C. 55,91		55,59 p. Ct.
H. 4,66		4,67 p. Ct.
S. 11,47	11,43 p. Ct.	

Das Molekül des neugebildeten Körpers besteht also aus einer direkten Vereinigung je eines Moleküls Schwefligsäureanhydrid, Amidophenol und Benzaldehyd. Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht vollständig aufgeklärt; am besten betrachtet man sie wohl als ein Derivat der Thionsäure.

$$H\,SO_2\,OH.$$

Die Constitution ist dann folgende:

$$OH\,C_6H_4.N.SO_2H$$
$$\quad\quad\quad

derselben mit Anilin, so scheidet sich alsbald in feinen Krystallnadeln der Körper:

$$(C_6\ H_5\ NH_2)_2\ SO_2,\ C_6\ H_5\ CHO$$

aus, der bei 124° schmilzt, und der von A. Michaelis als schwefligsaures Benzanilin bezeichnet worden ist.

Schüttelt man die wässrige Lösung des neuen Körpers mit wässrigem Ammoniak, so scheidet sich in farblosen Blättchen ein neuer Körper aus, während schwefligsaures Ammonium in Lösung bleibt.

Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6\ H_4\ OH\ NH_2\ SO_2\ C_6\ H_5\ CHO + 2\ NH_4\ OH = (NH_4)_2\ SO_3 + 2\ H_2\ O + C_6\ H_5\ CH = N.C_6\ H_4\ OH.$$

Dieser neue Körper, welcher als Benzyliden-p-Amidophenol zu bezeichnen ist, entsteht auch auf andere Weise.

Benzyliden - p - Amidophenol.

$$C_6\ H_5\ CH : N.\ C_6\ H_4\ OH.$$

5 gr p-Amidophenol wurden in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und geschüttelt. Alsbald schied sich in feinen Nadeln und kleinen Blättchen ein Körper aus, der, abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in farblosen grossen Blättchen erhalten wurde; er ist leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Seine Bildungsweise wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6\ H_5\ CHO + C_6\ H_4\ OH\ NH_2 = C_6\ H_5\ CH\ NC_6\ H_4\ OH + H_2\ O.$$

Mit p-Amidophenol condensirt sich also Benzaldehyd ebenso, wie mit Anilin oder Toluidin, jedoch geht die Condensation viel leichter vor sich. Uebergiesst man Amidophenol direkt mit Benzaldehyd, so findet grosse Erwärmung statt, ähnlich wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$C_6 H_5 CH : N. C_6 H_4 OH.$

0,2910 gr Substanz lieferten
0,1497 gr $H_2 O$ und 0,8434 gr CO_2.

Berechnet:	gefunden:
C. 79,17	79,04 p. Ct.
H 5,57	5,72 p. Ct.

Der Schmelzpunkt des Benzyliden-p-Amidophenols liegt bei 183°.

Ebenso wie der Benzaldehyd sich mit p-Amidophenol condensirt, vereinigt sich auch der Salicyl-, Anis-, Zimmtaldehyd, ferner der Aethylaldehyd, das Aceton mit der genannten Base. Die dabei entstehenden neuen Verbindungen sollen nun nach einander beschrieben werden.

Oxybenzyliden-p-Amidophenol.

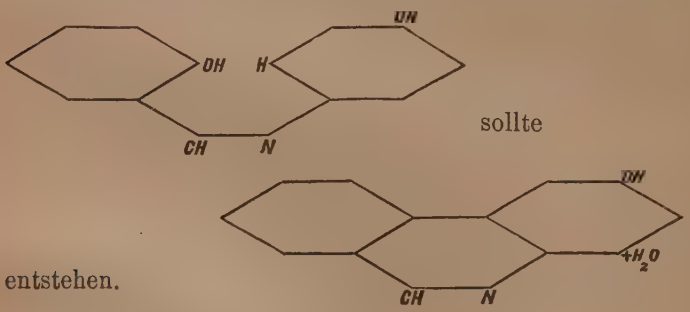
$C_6 H_4 OH. CH : N. C_6 H_4 OH.$

Bei der direkten Einwirkung von Salicylaldehyd auf p-Amidophenol erfolgt die Condensation unter lebhafter Erwärmung; aus heissem Wasser umkrystallisirt, scheidet sich das Oxybenzyliden-p-Amidophenol in Form von Blättchen ab, die gelb bis gelbroth gefärbt sind; auch aus verdünntem Alkohol kann man die Verbindung

schön krystallisirt erhalten. Bequemer stellt man dieselbe dar, wenn die Base, in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Salicylaldehyd geschüttelt wird. Der neue Körper scheidet sich dann sofort aus; er wird abfiltrirt und ist nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol als rein zu betrachten.

Die Verbindung schmilzt bei 135°, ist in absolutem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser und verdünntem Alkohol nur beim Erwärmen löslich. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Oxybenzylidenamidophenol beim Erwärmen ebenfalls; nach dem Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit das schwefelsaure Salz des Amidophenols in Form von seidenglänzenden feinen Krystallnadeln aus, die beim Erhitzen über 300° verkohlen, ohne zu schmelzen.

Um entsprechend den Versuchen von Pictet and Ankersmit[1]) aus dem Salicyliden-p-Amidophenol das Phenantridinphenol durch Wasserabspaltung zu erhalten, behandelte ich die angegebene Verbindung mit konzentrirter Schwefelsäure. Die Schwefelsäure sollte in folgender Weise einwirken: aus



entstehen.

[1]) Anm. d. Chem. 266, 146.

Unter starker Erwärmung wurde das Salicyliden-p-Amidophenol von der konzentrirten Schwefelsäure sofort gelöst; nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt, und es schied sich ein dicker gelber Krystallbrei aus; dieser wurde abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, um etwa noch unverändert gebliebenes Salicylidenamidophenol in Lösung zu bekommen.

Der Rückstand, der ein zartgelbes Krystallmehl darstellt, wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und nun schied sich wieder in der charakteristischen Form schwefelsaures p-Amidophenol aus. Die Schwefelsäure wirkte also auch in konzentrirter Form Wasser addirend, ebenso, wie auch das Benzylidenanilin $C_6 H_5 CH N. C_6 H_5$ beim Erwärmen mit Säuren in schwefelsaures Anilin und Benzaldehyd zerfällt.

Die von dem Oxybenzyliden-p-Amidophenol ausgeführte Analyse lieferte folgende Zahlen:

Aus 0,3451 gr Substanz wurden erhalten

0,9255 gr CO_2 und 0,1540 gr $H_2 O$.

Berechnet für $C_6 H_4 OH CH NC_6 H_4 OH$	gefunden:
C 73,24	73,19 p. Ct.
H 5,16	4,96 p. Ct.

Methoxybenzyliden - p - Amidophenol.

In naher Beziehung zum Salicylaldehyd steht der Anisaldehyd; er ist der Methyläther des ersteren. Seine Wirkungsweise auf p-Amidophenol ist in Folge dessen auch ganz analog der des Salicylaldehyd, so dass, was

über die Bildung des Oxybenzyliden-p-Amidophenols gesagt ist, im Wesentlichen auch für das Methoxybenzyliden-p-Amidophenol gilt.

Die Bildungsgleichung ist folgende:

$$C_6 H_4 \overset{2}{O}CH_3 \overset{1}{C}HO + NH_2 C_6 H_4 OH =$$
$$C_6 H_4 OCH_3 CH : N C_6 H_4 OH + H_2 O.$$

Aus der essigsauren Lösung scheidet sich die Verbindung nach dem Schütteln mit Anisaldehyd in schwachgelben Krystallen aus. Die Krystalle sind in gewöhnlichem Alkohol schwer löslich; beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die Verbindung in schön ausgebildeten grossen Prismen erhalten. In kaltem Wasser ist das bei 188° schmelzende Methoxybenzyliden-p-Amidophenol wenig löslich, leichter in Aether und Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4369 gr Substanz lieferte
1,1812 gr CO_2 und 0,2297 gr H_2O.

Berechnet für $C_6 H_4 OCH_3 CH = NC_6 H_4 OH$	gefunden:
C 74,00	73,74 p. Ct.
H 5,73	5,79 p. Ct.

Cinnamyliden-p-Amidophenol.

$$C_6 H_4 CH : CH. CHO + NH_2 C_6 H_4 OH =$$
$$C_6 H_4 CH : CH. CH : N. C_6 H_4 OH + H_2 O.$$

lautet die Gleichung, welche die Bildung des Cinnamyliden-p-Amidophenols veranschaulicht. Dargestellt wird dieser neue Körper ebenso, wie die entsprechenden Condensationen mit den vorigen Aldehyden.

Die essigsaure Lösung wird mit Zimmtaldehyd geschüttelt und der sich ausscheidende Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Verbindung krystallisirt in gelbgrünen Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2158 gr Substanz lieferten
0,6372 gr CO_2 und 0,1152 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4CH:CH.CH:N.C_6H_4OH$	gefunden:
C. 80,71	80,55 p. Ct.
H. 5,83	5,93 p. Ct.

In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich; ebenso in kaltem Alkohol. In Aether und Benzol ist sie leicht löslich; sie schmilzt bei 202°.

In Eisessig löst sie sich ebenfalls leicht auf und, ihrer Eigenschaft als ungesättigter Verbindung gemäss, addirt sie 2 Atome Brom. Aus der Eisessiglösung krystallisirt in tiefdunkelrothen fast schwarzen grossen Nadeln die Verbindung

$$C_6H_4CHBrCHBrCH:N.C_6H_4OH$$

heraus.

Diese Formel wird durch eine Brombestimmung bestätigt.

0,3744 gr Substanz lieferten
0,3671 gr Ag Br.

Berechnet:	gefunden:
41,88	41,72 p. Ct.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Die Krystalle schmelzen bei 287°.

Acetonamidophenol.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C : \overset{4}{N}\ C_6\ H_4\ \overset{1}{O}H.$$

Mit Aceton condensirt sich p-Amidophenol in essigsaurer Lösung nicht. Löst man aber die Base in siedendem Aceton, so scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen eine Verbindung aus, die bei 158 ° schmilzt. Die Krystalle lassen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und bei einer Verbrennung zeigt sich, dass sie die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C : N\ C_6\ H_4\ OH$$

besitzen

0,3962 gr Substanz lieferten
0,2652 gr H_2O und 1,0486 gr CO_2.

Berechnet:	gefunden:
C 72,48	72,18 p. Ct.
H 7,38	7,43 p. Ct.

Aus Acetophenon und p-Amidophenon konnte weder aus essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat, noch auch durch direkte Einwirkung, Erwärmen von Acetophenon mit p-Amidophenol eine Condensation erhalten werden.

Es schied sich stets wieder p-Amidophenol aus. —

Schwefligsaures Anis-p-Amidophenol.

In die alkoholische Lösung von 5 gr p-Amidophenol leitete ich so lange SO_2, als diese noch absorbirt wurde; darauf gab ich die berechnete Menge Anisaldehyd hinzu, der Farbenton schlug um, und in kurzer Zeit war die

Flüssigkeit in einen Krystallbrei umgewandelt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge nahm ich die erhaltenen Krystalle wiederholt mit Aether auf, befreite sie so von den letzten Spuren etwa anhaftender Mutterlauge und trocknete sie erst an der Luft und dann über Schwefelsäure.

Die so erhaltenen Krystalle waren schneeweiss und wurden analysirt.

0,6959 gr Substanz lieferten
0,5228 gr Ba SO_4.
0,1947 gr Substanz lieferten
0,3797 gr CO_2 und 0,0849 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4OHNH_2, C_6H_4OCH_3CHO, SO_2$	gefunden:
C 52,83	53,18 p. Ct.
H 4,40	4,84 p. Ct.
S 10,35	10,31 p. Ct.

In Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich, beim Erwärmen giebt sie SO_2 ab; leicht löslich ist sie auch in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Bei 140° färbt sich der Körper im Schmelzrohr citronengelb, er schmilzt bei 188°, demselben Schmelzpunkt, den die direkte Condensation des Anisaldehyd mit p-Amidophenol besitzt.

Nimmt man an Stelle des Anisaldhyds Salicylaldehyd, so verfolgt ebenfalls die entsprechende Condensation. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln, sie ist in Alkohol aber so leicht löslich, dass sie sich erst beim völligen Verdunsten des Alkohols ausscheidet. In Wasser löst sie sich beim Erwärmen auf, während SO_2 entweicht, und aus dem kalten Wasser krystallisirt

in gelbrothen Blättchen das vorher beschriebene Oxybenzyliden-p-Amidophenol.

Ebenso erfolgt auch eine Condensation beim Zusammenbringen von Zimmtaldehyd, SO_2 und p-Amidophenol, aber auch diese Verbindung ist in Alkohol so leicht löslich, dass sie sich selbst bei grosser Kälte nicht ausscheidet; löst man die Verbindung in Wasser, so erhält man nach dem Erkalten Krystalle von Cinnamyliden-p-Amidophenol.

Acetophenon, auf dieselbe Weise mit p-Amidophenolsulfit behandelt, scheint ebenfalls ein Condensationsprodukt zu bilden, jedoch ist auch dieses überaus leicht löslich in Alkohol. Bei versuchtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schied sich Amidophenol aus, während schweflige Säure entwich.

Die Condensation von Ortho-Amidophenol und Aldehyden ist ebenfalls leicht zu bewirken.

o-Methoxybenzylidenamidophenol.

Ich erwärmte den Molekulargewichten entsprechende Mengen von Orthoamidobenzol und Anisaldehyd längere Zeit gelinde, löste das Reaktionsprodukt in Alkohol, verdünnte die erhaltene Lösung mit Wasser, bis ein Niederschlag erschien, erwärmte wieder bis zur Lösung und erhielt dann nach dem Erkalten in schönen gelbbraunen Nadeln die erwartete Verbindung.

Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt und so ganz rein erhalten.

Das Methoxybenzylidenamidophenol schmilzt bei 89 °, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

0,4266 gr Substanz gaben nach der Verbrennung
1,1534 gr CO_2 und
0,2195 gr H_2O.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4OHN:CHC_6H_4OCH_3$	
C 74,00	73,73 p. Ct.
H 5,73	5,72 p. Ct.

Orthooxybenzylidenamidophenol.

Der Körper bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4OHNH_2 + C_6H_4OHCHO = H_2O + C_6H_4OHN:CHC_6H_4OH$$

beim Wärmen eines Gemenges Salicylaldehyd und Orthoamidophenol. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird die Verbindung in feinen rothen Nadeln erhalten, die bei 185 ° schmelzen. In siedendem Wasser löst sie sich nur wenig, leicht in Alkohol, auch in Aether, in Benzol löst sich der Körper schwerer.

0,1287 gr Substanz lieferten
0,3448 gr CO_2 und 0,0602 gr H_2O.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4OHN:CHC_6H_4OH$	
C 73,24	73,06 p. Ct.
H 5,16	5,18 p. Ct.

Cinnamyliden-o-Amidophenol.

Die Condensation von Zimmtaldehyd mit Orthoamidophenol erfolgt ebenfalls unmittelbar. Aus heissem Alkohol wird die Verbindung in glänzenden Blättchen erhalten, die in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol selbst sehr verdünntem, und in Aether und Benzol leicht löslich sind.

Die Krystalle schmelzen bei 79 °.